

**На правах рукописи**

**БЫСТРОВ СЕРГЕЙ ГЕННАДЬЕВИЧ**

**Методология диагностики на наноразмерном уровне  
локального физико-химического строения поверхности и  
межфазных слоев полимерных композиционных материалов**

**специальность 01.04.01 - Приборы и методы экспериментальной физики**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук**

**Ижевск – 2010**

Работа выполнена в Физико-техническом институте УрО РАН, г Ижевск

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,  
профессор **Алексеев В.А.**,  
ГОУ ВПО «Ижевский  
государственный технический  
университет», г. Ижевск

Доктор технических наук  
**Кузнецов В.Л.**  
Институт электрофизики УрО РАН,  
г. Екатеринбург

Доктор химических наук,  
профессор **Халтуринский Н.А.**  
Институт химической физики им.  
Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Ведущая организация:

ГОУ ВПО «Уральский  
государственный технический  
университет – УПИ имени первого  
Президента России Б.Н.Ельцина»,  
г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится 24 декабря 2010 г. в 15<sup>00</sup> ч  
на заседании диссертационного совета  
ДМ 212.275.03 при Удмуртском государственном университете  
в УдГУ по адресу: 426034, г.Ижевск, ул. Университетская, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
ДМ 212.275.03 УдГУ  
кандидат физико-математических наук, доцент

Крылов П.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Полимерные материалы находят все более широкое применение в различных отраслях техники. Современные полимерные материалы являются сложными гетерогенными (многокомпонентными и многофазными) системами. Поэтому их свойства во многом зависят от физико-химического строения внешней (свободной) поверхности и внутренних поверхностей (межфазных областей). Под физико-химическим строением поверхности (рис.1) понимается совокупность физической структуры поверхности (морфологии, ориентации макромолекул, степени кристалличности, физико-механических свойств) и химического строения поверхности (элементный химический состав, типы химических связей между атомами на поверхности, наличие и пространственное расположение определенных функциональных групп).

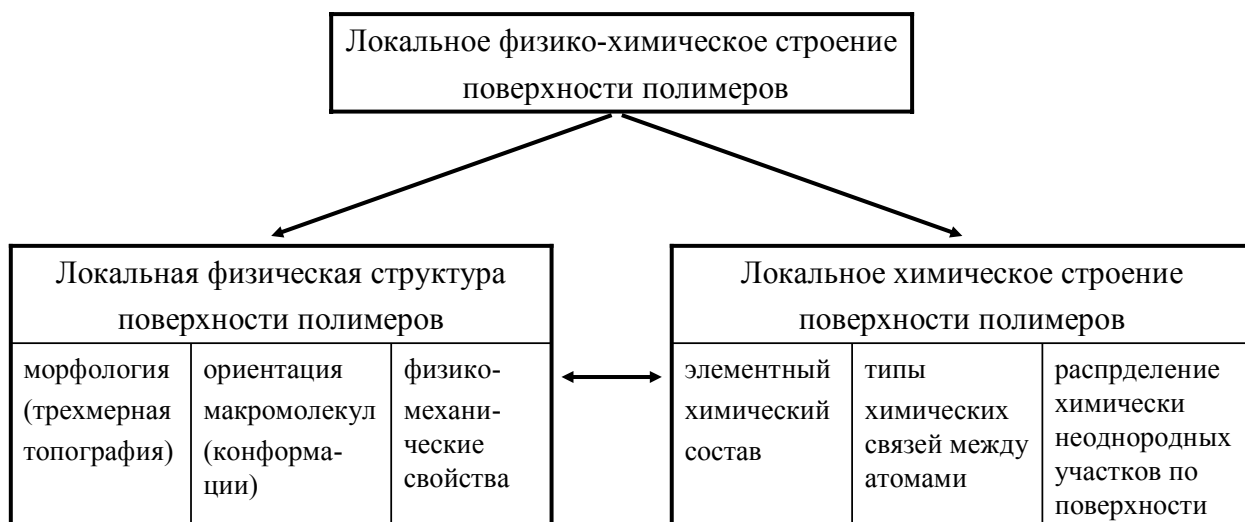


Рис.1. Блок-схема, раскрывающая содержание термина «физико-химическое строение поверхности полимеров»

Для целенаправленного регулирования свойств полимерных материалов и создания материалов с заданными характеристиками необходимо иметь достоверную информацию о физико-химическом строении внешней поверхности и межфазных слоев. При этом важно учитывать, что механический перенос характеристик объема исследуемых материалов на свойства их поверхности может привести к неправильному пониманию таких явлений, как адсорбция, адгезия, сегрегация и т.п., происходящих на границе раздела фаз.

В последние десятилетия отчетливо прослеживается тенденция использования полимерных материалов не только в качестве конструкционных, но и в тех областях науки и техники, где требуется проявление специфических свойств молекулярных кластеров или даже отдельных макромолекул. В качестве примеров можно привести использование полимеров в оптоэлектронных устройствах, устройствах

записи информации, наноэлектронике и нано-механике, в биохимических и биофизических технологиях. Для создания подобных устройств необходимо научиться исследовать физико-химическое строение поверхности и межфазных слоев полимерных материалов с разрешением по глубине и по площади в нанометровом диапазоне размеров.

Поэтому усилия многих исследователей были направлены на совершенствование традиционных методов исследования поверхности и создание новых методов, позволяющих проводить исследование и модификацию поверхности различных наноматериалов с высоким пространственным разрешением. Следует подчеркнуть, что все методы исследования поверхности имеют свои ограничения (по пространственному разрешению, по информативности и т.д.), поэтому для решения материаловедческих задач необходимо разрабатывать и использовать комплексные методологии исследования.

В диссертации отражены результаты работы автора по созданию методологии диагностики поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов, как системы методов и методик физического эксперимента, применение которых по определенному алгоритму позволяет получать информацию о локальном физико-химическом строении исследуемых объектов на наноразмерном уровне. Поэтому исследования, выполненные в представленной работе, являются весьма актуальными.

**Целью работы** являлось создание методологии диагностики поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов как системы методов физического эксперимента, методик и алгоритмов их применения для получения информации о локальном физико-химическом строении исследуемых объектов на наноразмерном уровне.

В соответствии с этим в работе ставились следующие **основные задачи**:

1. Провести сравнительный анализ современных методов исследования поверхности полимеров.
2. На основе результатов анализа выбрать наиболее информативные с точки зрения поставленной цели методы исследований в рамках данной системы, оценить возможности их комплексного применения, выявить недостатки и ограничения.
3. Усовершенствовать аппаратное обеспечение проводимых исследований.
4. Разработать методическое обеспечение для диагностики локального физико-химического строения поверхности полимеров.
5. Усовершенствовать методики обработки получаемой информации и разработать алгоритмы оптимального сочетания и применения известных и разработанных методов и методик для получения информации о локальном физико-химическом строении поверхности полимеров на наноразмерном уровне.
6. Применить разработанную методологию для диагностики особенностей локального физико-химического строения поверхности и

межфазных слоев ряда композиционных полимерных материалов.

**Объекты и методы исследования.** Основными объектами исследований с применением разработанной методологии являлись следующие полимерные композиционные материалы: композиция полиамид - огнезамедлительная система, плазмополимеризованные пленки, полимерные огнезащитные покрытия, модифицированные углеродными металлсодержащими наноструктурами, полимерные трековые мембраны, блоксополимер ПС<sub>39</sub>ЭО<sub>61</sub>, фотоотверждаемые акрилатные композиции с металлоорганическими кластерными системами.

При создании методологии диагностики были использованы следующие методы физического эксперимента: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия в сочетании с разработанными и усовершенствованными автором методом экспериментального моделирования межфазных слоев в полимерных композиционных материалах, методом модификации поверхности АСМ зондов в низкотемпературной плазме, методикой измерения локальной толщины сверхтонких пленок, методикой измерения локальной прочности сверхтонких слоев полимерных материалов, методикой подготовки к фиксации наночастиц, методикой обработки результатов измерения сил адгезии, методом химической силовой микроскопии с использованием селективных химических реакций *in situ* и РФЭС, методикой увеличения эффективной области сканирования атомного силового микроскопа, методикой регулирования среды для АСМ измерений. Дополнительно при исследованиях использовались методы ИК спектроскопии, дифрактометрии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

### **Научная новизна**

1. Создана новая методология диагностики поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов как система методов физического эксперимента, методик и алгоритмов их применения, позволяющая получать информацию о локальном физико-химическом строении исследуемых объектов на наноразмерном уровне. Методология предполагает подготовку экспериментов, проведение измерений и обработку полученных данных с использованием специально для этого разработанных методов и методик, перечисленных ниже.

2. Разработан новый метод модификации поверхности зондов в низкотемпературной плазме путем их обработки в плазме различных газов для целенаправленного регулирования геометрии зонда, силы адгезии зонда к исследуемому материалу и нанесения на иглы зондов функциональных покрытий.

3. Разработана методика увеличения эффективной области сканирования атомного силового микроскопа с помощью оригинальной приставки для зондовых микроскопов Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 - устройства позиционирования зонда.

4. Разработана методика регулирования среды для АСМ измерений с помощью оригинальной газо-жидкостной ячейки, позволяющей проводить

АСМ исследования в различных средах в контролируемых условиях.

5. Разработана новая методика подготовки к фиксации наночастиц при исследовании их формы и размеров методом АСМ, применяющаяся для закрепления на подложке наночастиц, поверхность которых покрыта поверхностно-активными веществами, путем обработки наночастиц УФ-излучением.

6. Разработан новый метод экспериментального моделирования межфазных слоев в полимерных композиционных материалах, основанный на создании на частицах наполнителя тонкого слоя полимера, проницаемого для рентгеновского излучения при использовании для исследований метода РФЭС.

7. Разработана усовершенствованная методика измерения локальной толщины и неравнотолщинности сверхтонких полимерных пленок путем локального разрушения пленки механически или методом АСМ литографии и последующего получения АСМ изображения профиля царапины.

8. Разработана усовершенствованная методика измерения локальной прочности сверхтонких слоев полимерных материалов (относительной стойкости к истиранию) с использованием АСМ путем оценки минимальной силы прижима иглы к образцу, при которой на полимере после многократного сканирования выбранного участка остаются характерные полосы и углубления.

9. Разработан новый метод химической силовой микроскопии с использованием селективных химических реакций *in situ* и РФЭС, позволяющий получать информацию о локальном химическом строении поверхности исследуемого материала с разрешением по площади до  $10 \text{ нм}^2$  путем проведения селективных химических реакций непосредственно под иглой зондового микроскопа и построения «карты» сил адгезии зонда к одному и тому же участку поверхности полимера как до, так и после ее модификации селективным реагентом.

10. Создана усовершенствованная методика обработки информации, позволяющая при исследовании образцов методом АСМ на приборах фирмы NT-MDT с управляющими программами, работающими в среде MS DOS, проводить количественную оценку сил адгезии зонда к поверхности исследуемых образцов, рассчитывать погрешность измерений и на основе этих данных строить «карты» распределения по поверхности исследуемого образца областей с различным химическим строением.

11. Создан новый алгоритм комплексного применения стандартных и разработанных автором методов и методик для диагностики физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов. Алгоритм включает в себя следующие методы физического эксперимента: рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, атомно-силовую микроскопию в сочетании с разработанными автором методом экспериментального моделирования межфазных слоев в полимерных композиционных материалах, методом модификации поверхности АСМ зондов в низкотемпературной плазме,

методикой измерения локальной толщины сверхтонких пленок, методикой измерения локальной прочности сверхтонких слоев полимерных материалов, методикой подготовки к фиксации наночастиц, методикой обработки результатов измерения сил адгезии, методом химической силовой микроскопии с использованием селективных химических реакций *in situ* и РФЭС, методикой увеличения эффективной области сканирования атомного силового микроскопа, методикой регулирования среды для АСМ измерений.

12. Впервые с помощью разработанной методологии физического эксперимента исследован ряд особенностей локального физико-химического строения композиции полиамид - огнезамедлительная система на основе фосфора и ванадия, катализаторов фотополимеризации на основе металлорганических кластерных систем, огнезащитных композиционных полимерных покрытий, модифицированных углеродными металлсодержащими наноструктурами, плазмополимеризованных защитных пленок на основе этилена, сформированных на поверхности высокопористого окисленного железа в непроточном реакторе постоянного тока, полимерных трековых мембран, блоксополимера ПС39ЭО61. Установлена взаимосвязь локального физико-химического строения исследованных полимерных композиционных материалов с их свойствами и предложены модели процессов, протекающих при формировании и модификации данных композиций. Исследована морфология поверхности, стойкость к истиранию, толщина покрытия, силы адгезии сверхтонкого защитного органического покрытия на основе модифицированного в низкотемпературной высокочастотной плазме слоя ингибитора м-нитробензоата гексаметиленмина, сформированного на поверхности воздушно-окисленного железа.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации.** Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается их воспроизводимостью, использованием контролируемых и апробированных методов и методик, отработанных на тестовых объектах и аттестованных веществах с известной формулой. Достоверность научных положений и выводов, сделанных в работе обеспечивается использованием комплекса различных экспериментальных методов, дающих непротиворечивые экспериментальные результаты, и подкреплена согласованностью с приведенными в научной литературе данными. Основные результаты и выводы диссертационной работы опубликованы и докладывались на научных семинарах и конференциях.

#### **На защиту выносятся:**

1. Новая методология диагностики поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов как система методов физического эксперимента, методик и алгоритмов их применения, позволяющая получать информацию о локальном физико-химическом строении исследуемых объектов на наноразмерном уровне. Методология предполагает подготовку экспериментов, проведение измерений и обработку полученных данных с

использованием специально для этого разработанных методов и методик, перечисленных ниже.

2. Новый метод модификации поверхности зондов в низкотемпературной плазме путем их обработки в плазме различных газов для целенаправленного регулирования геометрии зонда, силы адгезии зонда к исследуемому материалу и нанесения на иглы зондов функциональных покрытий.

3. Методика увеличения эффективной области сканирования атомного силового микроскопа с помощью оригинальной приставки для зондовых микроскопов Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 - устройства позиционирования зонда.

4. Методика регулирования среды для АСМ измерений с помощью оригинальной газо-жидкостной ячейки, позволяющей проводить АСМ исследования в различных средах в контролируемых условиях.

5. Новая методика подготовки к фиксации наночастиц при исследовании их формы и размеров методом АСМ, применяющаяся для закрепления на подложке наночастиц, поверхность которых покрыта поверхностно-активными веществами, путем обработки наночастиц УФ-излучением.

6. Новый метод экспериментального моделирования межфазных слоев в полимерных композиционных материалах, основанный на создании на частицах наполнителя тонкого слоя полимера, пронизываемого для рентгеновского излучения при использовании для исследований метода РФЭС.

7. Усовершенствованная методика измерения локальной толщины и неравнотолщинности сверхтонких полимерных пленок путем локального разрушения пленки механически или методом АСМ литографии и последующего получения АСМ изображения профиля царапины.

8. Усовершенствованная методика измерения локальной прочности сверхтонких слоев полимерных материалов (относительной стойкости к истиранию) с использованием АСМ путем оценки минимальной силы прижима иглы к образцу, при которой на полимере после многократного сканирования выбранного участка остаются характерные полосы и углубления.

9. Новый метод химической силовой микроскопии с использованием селективных химических реакций *in situ* и РФЭС, позволяющий получать информацию о локальном химическом строении поверхности исследуемого материала с разрешением по площади до  $10 \text{ нм}^2$  путем проведения селективных химических реакций непосредственно под иглой зондового микроскопа и построения «карты» сил адгезии зонда к одному и тому же участку поверхности полимера как до, так и после ее модификации селективным реагентом.

10. Усовершенствованная методика обработки информации, позволяющая при исследовании образцов методом АСМ на приборах фирмы NT-MDT с управляющими программами, работающими в среде MS DOS,



проводить количественную оценку сил адгезии зонда к поверхности исследуемых образцов, рассчитывать погрешность измерений и на основе этих данных строить «карты» распределения по поверхности исследуемого образца областей с различным химическим строением.

11. Новый алгоритм комплексного применения стандартных и разработанных автором методов и методик для диагностики физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов.

12. Примеры применения разработанной методологии физического эксперимента для исследования ряда особенностей локального физико-химического строения композиции полиамид - огнезамедлительная система на основе фосфора и ванадия, катализаторов фотополимеризации на основе металлоорганических кластерных систем, огнезащитных композиционных полимерных покрытий, модифицированных углеродными металлсодержащими наноструктурами, плазмополимеризованных защитных пленок на основе этилена, сформированных на поверхности высокопористого окисленного железа в непроточном реакторе постоянного тока, полимерных трековых мембран, блоксополимера ПС<sub>39</sub>ЭО<sub>61</sub>, результаты исследования морфологии поверхности, стойкости к истиранию, толщины покрытия, силы адгезии сверхтонкого защитного органического покрытия на основе модифицированного в низкотемпературной высокочастотной плазме слоя ингибитора м-нитробензоата гексаметиленмина, сформированного на поверхности воздушно-окисленного железа.

**Практическая значимость работы.** Данная работа имеет большое народно-хозяйственное значение, поскольку разработанная автором методология является фундаментальной основой для создания новых полимерных композиций с уникальными свойствами.

В результате применения разработанной автором методологии физического эксперимента установлена взаимосвязь интегрального и локального физико-химического строения полимерных систем с различной совместимостью компонентов и различными функциональными наполнителями с их свойствами и предложены модели формирования ряда исследованных полимерных композиций

Полученные с помощью разработанной автором методологии данные использовались при создании ряда новых полимерных материалов:

- полимерных материалов с пониженной горючестью;
- огнезащитных вспенивающихся покрытий;
- полимерных антикоррозионных покрытий;
- полимерных трековых мембран;
- фотополимеризующихся композиций для стереолитографии.

Исследования по тематике диссертационной работы проводились в соответствии с координационным планом АН СССР по проблеме «Физика, химия и механика поверхности» на 1981-1985 гг и 1986-1990 гг (п/п 1.14, 1.5, 1.14.2.3) и постановлениями ГКНТ СССР № 446 от 01.08.84, №555 от 30.09.85 и №320 от 16.07.86; в рамках тем научно-исследовательских работ

ФТИ УрО РАН: № госрег.01.9.90 002477 «Исследование процессов локальной адсорбции молекул на поверхности металлов при формировании функциональных ультратонких органических слоев», № госрег. 01.2.00603319 «Исследование процессов межфазных взаимодействий при формировании наноструктурных композиционных материалов»; по грантам РФФИ: 00-02-17426, 01-03-96463, 01-03-96461, 01-02-96463, 07-06-96011.

Имеется акт использования и внедрения результатов диссертационной работы Всесоюзным институтом авиационных материалов (г.Москва). Результаты диссертационной работы использованы в ФТИ УрО РАН для научных исследований.

**Личный вклад автора.** Диссертация является самостоятельной работой, обобщающей результаты, полученные лично автором и в соавторстве.

Автору представленной диссертационной работы совместно с В.И.Повстугаром принадлежит идея создания устройства позиционирования зонда с улучшенными характеристиками и усовершенствованной газожидкостной ячейки. Работы по конструированию, изготовлению, аттестации и доработке данных устройств проводились под научным руководством автора совместно с аспирантом А.В.Жихаревым. Тестовые испытания разработанных устройств на модельных образцах проводились совместно с В.Я.Баянкиным, П.В.Быковым и О.В.Карбань.

Автору совместно с В.И.Повстугаром принадлежит идея модификации поверхности зондов для химической силовой микроскопии в низкотемпературной плазме. Автор совместно с А.В.Жихаревым произвел сборку плазменного реактора для модификации зондов, проводил эксперименты по модификации зондов и их аттестации, обрабатывал полученные результаты.

Методики фиксации наночастиц при изучении их с помощью атомной силовой микроскопии были разработаны автором совместно с В.И.Повстугаром и С.Ф.Ломаевой. Автор участвовал в постановке задачи. Лично автором апробированы способы крепления наночастиц с помощью различных адгезивов. Автором предложен в качестве оптимального метод крепления наночастиц в расплаве термопласта (полистирола). Автору принадлежит идея обработки наночастиц, покрытых слоем органики, ультрафиолетовым излучением для повышения надежности их крепления к подложке. Лично автором была собрана установка для плазменной полимеризации и проведены совместно с В.И.Повстугаром эксперименты по фиксации наночастиц с помощью плазмополимеризованных органических пленок. Автор участвовал в обсуждении полученных результатов.

Автором предложены усовершенствованные методики измерения локальных физико-механических свойств и локальной толщины сверхтонких полимерных пленок в нанометровом масштабе и с нагрузками в пределах нескольких нН. Автором предложено для прочных пленок использовать механическую деструкцию, предложено оценивать неравнотолщинность

пленок с помощью разработанных методик. Методики опробованы на разных веществах лично автором и позволили получить новые результаты.

Методика обработки информации для построения «карт» сил адгезии зонда к поверхности была создана совместно с А.Е.Муравьевым. Автором была сделана постановка задачи, проведена апробация методики, сделан ряд замечаний и предложений, которые использовались в процессе доработки методики.

Идея использования селективных химических реакций *in situ* и РФЭС в химической силовой микроскопии принадлежит В.И.Повстугару. Автор осуществил ее развитие и практическую реализацию. Проведение селективных химических реакций осуществлялось совместно с А.А.Шаковым. Автор лично выбирал объекты, удобные для отработки методики, исследовал исходные и модифицированные полимеры методами РФЭС и АСМ, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты.

Автору принадлежит идея экспериментального моделирования границы раздела фаз полимер-наполнитель и практическая ее реализация. Автором выполнены необходимые расчеты и приготовлены модельные образцы. Автором разработана и изготовлена установка для ступенчатого пиролиза образцов, проведено исследование процессов межфазных взаимодействий в полиамиде, модифицированном огнезамедлительной системой. Автором обработаны и совместно с В.И.Кодоловым и В.В.Шиловым интерпретированы полученные результаты.

Работы по созданию катализаторов фотополимеризации на основе металлорганических кластерных систем и исследованию их строения и свойств проводились совместно с В.И.Кодоловым, Е.И.Чирковой, Ю.В.Бондарем и А.Ю.Бондарем (ИжГТУ). Автор участвовал в разработке и изготовлении установки для получения катализаторов фотополимеризации, исследовании их различными физическими и химическими методами, обработке и интерпретации полученных данных, написании статей.

Строение и свойства огнезащитных композиционных полимерных покрытий, модифицированных углеродными металлсодержащими наноструктурами, изучались совместно с С.Г.Шуклиным. Автором получены данные об особенностях физико-химического строения этих композиций методом АСМ с использованием разработанных им методик. Автор участвовал в обсуждении и интерпретации полученных совместно с С.Г.Шуклиным экспериментальных данных, написании статей.

Особенности строения и свойства антикоррозионного защитного покрытия на основе ингибитора м-нитробензоата гексаметиленмина, полученного полимеризацией в плазме, исследовались совместно с А.М.Дорфман и А.М.Ляхович. Им принадлежит постановка задачи, интерпретация результатов, установление механизма модификации ингибированного покрытия в НТП, схема модификации покрытия в НТП, написание статьи. Автором изготовлена установка для нанесения покрытий методом плазменной полимеризации, изготовлена установка для измерения краевых углов смачивания полимерных покрытий. Автор проводил

исследование морфологии поверхности, стойкости к истиранию, толщины покрытия, сил адгезии для покрытия на основе ингибитора м-нитробензоата гексаметиленмина с помощью разработанных им методик для АСМ. Автор участвовал в проведении экспериментов, в обсуждении и описании результатов, полученных методом АСМ, в статье Поверхность, 2000. №11.

Исследования особенностей локального физико-химического строения полимерных трековых мембран проводились совместно с сотрудниками лаборатории проф. Б.В.Мchedlishvili (Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, г.Москва), В.И. Повстугаром и С.С.Михайловой. Автор участвовал в постановке задачи, проводил исследования ядерных мембран методами АСМ и РФЭС. Автор участвовал в обработке, обсуждении полученных результатов и написании статей. Проведение селективных химических реакций осуществлялось совместно с А.А.Шаковым.

Лично автором исследованы особенности локального химического строения поверхности блоксополимера  $PS_{39}EO_{61}$  методами РФЭС и АСМ. Образцы блоксополимера и описание методики их приготовления были предоставлены проф. В.В.Шиловым (Институт высокомолекулярных соединений НАН Украины). Автором получены и обработаны экспериментальные данные, проведены расчеты вариантов взаимного расположения блоков сополимера, написаны статьи. Изображения «карт» сил адгезии зонда к поверхности блоксополимера были получены с использованием методики обработки информации, созданной совместно с А.Е.Муравьевым.

Автором проведено исследование локального химического строения плазмополимеризованного покрытия на основе пентана с помощью разработанного им метода химической силовой микроскопии с использованием селективных химических реакций *in situ* и РФЭС. Идея и постановка задачи этого эксперимента принадлежит автору. Образец был предоставлен А.М.Ляхович. При исследовании использовались разработанные совместно с А.В.Жихаревым устройство позиционирования зонда и газожидкостная ячейка. Эксперименты проводились совместно с А.В.Жихаревым. Автором проведена обработка полученных результатов и написаны статьи.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, совещаниях и семинарах:

Всесоюзная конференция «Новые возможности дифракционных, рентгеноспектральных и электронно-микроскопических методов исследования в решении научно-технических проблем в области физико-химии твердого тела и поверхности», Москва, 1987; Пятая всесоюзная конференция «Горение полимеров и создание ограниченно горючих материалов», Суздаль, 1988; Международная конференция «Полимерные материалы с пониженной горимостью», Плевен, 1989; Вторая международная конференция «Полимерные материалы с пониженной горючестью»,

Волгоград, 1992; Flame Retardants: Proc. of the 2-nd Beijing. Int. Symp./Exh., Beijing, 1993; Coordinat. Chemistry: Poster Abstr. 31st Int. Conf., Vancouver, 1996; European Corrosion Congress (EUROCORR'97), Trondheim, Norway, 1997; Пятая международная конференция по химии и физикохимии олигомеров, Казань, 1997; Всероссийское совещание "Зондовая микроскопия-99", Нижний Новгород, 1999; I Всероссийская конференция "Химия поверхности и нанотехнология" Хилово, Россия, 1999; Совещание «Зондовая микроскопия – 2000», Нижний Новгород, 2000; Четвертая международная конференция «Полимерные материалы с пониженной горючестью», Волгоград, 2000; 5-я Российская университетско-академическая научно-практическая конференция, Ижевск, 2001; Int. Conf. "Scanning probe microscopy-2001", Nizhny Novgorod, 2001; Третья международная конференция "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии", С-Петербург, 2001; 5-я Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных систем», Екатеринбург, 2001; Int. Conf. "Scanning probe microscopy-2002", Nizhny Novgorod, 2002; Int. Conf. "Scanning probe microscopy-2003", Nizhny Novgorod, 2003; Int. Conf. "Scanning probe microscopy-2004", Nizhny Novgorod, 2004; Всероссийская научная конференция «Археология и компьютерная технология: представление и анализ археологических материалов», Ижевск, 2005; Международный симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника», Нижний Новгород, 2005; XV российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черногловка, 2007; II (XVIII) Всероссийский археологический съезд, Суздаль, 2008; Вторая Всероссийская конференция с международным Интернет – участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии», Ижевск, 2009; Первая Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск, 2009.

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в 47 работах, в том числе: в 21 статье, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов докторских диссертаций, в 5 патентах РФ на изобретение, в 7 статьях в международных и зарубежных научных изданиях, в 14 статьях в сборниках трудов всероссийских и международных научных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Ее содержание изложено на 356 страницах, включая 23 таблицы, 105 рисунков, списка использованной литературы из 233 источников.

### Содержание работы

**Во введении** дано обоснование актуальности, определены цель и задачи диссертации, сформулированы положения, выносимые на защиту, основные научные результаты, их новизна и практическая значимость работы. Приведена структура и краткое содержание диссертации.

**В главе 1** проводится сравнительный анализ возможностей физических методов исследования физико-химического строения поверхности композиционных полимерных материалов (табл. 1).

Таблица 1.

## Физические методы исследования поверхности полимеров

Метод	Химическая информация*	Глубина профилирования	Разрешение по площади [1]	Разрешение по площади [2]
РФЭС	Э,Х,К	до 10 нм	2-4 мм <sup>2</sup>	10 мкм <sup>2</sup> (2,5 мкм <sup>2</sup> синхротрон)
ОЭС	Э	до 5 нм	50 нм <sup>2</sup>	100 нм <sup>2</sup>
УФЭС	Х,К	~ 1 нм	10 мкм <sup>2</sup>	
СИР	Э	~1 монослой	1 мм <sup>2</sup>	1 мкм <sup>2</sup>
ВИМС	Э	~ 1 нм	10 мкм <sup>2</sup>	100 нм <sup>2</sup>
ЛАММА	Э	10 нм	1 мкм <sup>2</sup>	
ИК НПВО	Х,К	≥ 1 мкм	1 мм <sup>2</sup>	
КР	Х,К	≥ 1 мкм	1 мкм <sup>2</sup>	50 нм <sup>2</sup> [3]
АСМ	незначительна [2]	≤ 1 нм	-	0,1 нм <sup>2</sup>

\* Э-элементный состав, Х – химические связи, К – конформация.

Показано, что наиболее информативным является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Этот метод позволяет получать информацию об элементном составе, химических связях и конформациях макромолекул на поверхности полимеров с высоким разрешением по глубине (до 10 нм). Однако разрешение по площади даже с использованием синхротронного излучения не превышает 2,5 мкм<sup>2</sup>. Для распознавания функциональных групп, имеющих одинаковые энергии связи на РФЭС спектрах, применяется методика селективных химических реакций.

Метод атомной силовой микроскопии (АСМ) имеет сверхвысокое пространственное разрешение по площади (до 0,1 нм<sup>2</sup>), но получение информации о химическом строении исследуемых объектов с помощью данного метода требует специальных методических подходов. В связи с этим сформировалось новое направление в атомной силовой микроскопии – химическая силовая микроскопия. В этом методе используется тот факт, что в АСМ изображение вносит вклад не только рельеф поверхности, но и химическое взаимодействие зонда с образцом. Величину этого взаимодействия оценивают путем измерения силы адгезии зонда к исследуемой поверхности с последующим построением «карты», показывающей распределение по поверхности участков с различным химическим строением. Для повышения химической селективности на зонды наносятся специальные покрытия. Рассказывается о способах увеличения химического контраста путем изменения режимов получения АСМ изображений и при помощи работы в различных газовых средах. Необходимо

отметить, что получаемая методом химической силовой микроскопии информация о химическом строении поверхности носит косвенный характер и нуждается в подтверждении прямыми измерениями.

На основании анализа литературных данных сделан вывод о том, что для получения полной и достоверной информации о локальном физико-химическом строении поверхности полимеров необходимо сочетание возможностей ряда методов физического анализа поверхности – в первую очередь, РФЭС и АСМ. Для этого необходимо разработать методологию диагностики поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов как систему методов физического эксперимента, методик и алгоритмов их применения, позволяющую получать информацию о локальном физико-химическом строении поверхности полимерных композиционных материалов на наноразмерном уровне.

Технические характеристики основных приборов, использовавшихся при разработке методологии, приведены в табл.2.

Таблица 2.

Технические характеристики приборов, применявшихся для исследований в диссертационной работе

<b>РФЭС, спектрометр ЭС 2401 [4]</b>	
Параметр	Значение
Диапазон анализируемых энергий связи электронов, эВ	0-1500
Максимальная разрешающая способность спектрометра (ширина на полувысоте пика $4f_{7/2}$ золота) при ионизации рентгеновским Mg K $\alpha$ излучением, не хуже, эВ	1,0
Погрешность измерения энергии связи (спектральная точность), эВ	0,1
Среднеквадратическое отклонение (СКО) результатов измерений относительного содержания атомов с учетом эмпирических факторов элементной чувствительности, не более, % [5]	3
<b>АСМ, зондовые микроскопы серии Solver [6]</b>	
Параметр	Значение
Среднеквадратическое отклонение (СКО) результатов измерений линейных размеров в плоскости XY не более, %	1
Среднеквадратическое отклонение (СКО) результатов измерений линейных размеров по оси Z не более, %	5
Разрешение в плоскости XY не более, нм	0,15
Разрешение по оси Z не более, нм	0,1
Нелинейность сканирования в плоскости XY не более, %	1
Дрейф в плоскости XY не более, Å/с	2
Дрейф по оси Z не более, Å/с	1,5

Для создания методологии необходимо провести модернизацию аппаратной части используемых приборов, разработать методики измерения локальных физико-химических свойств исследуемых объектов, усовершенствовать методики обработки получаемой информации и разработать алгоритм применения методов и методик для получения необходимой информации.

Основные этапы создания методологии изложены в последующих главах диссертации.

**В главе 2** описана разработка аппаратного обеспечения проводимых исследований. В первом разделе главы рассказано об усовершенствовании методики увеличения эффективной области сканирования зондового микроскопа путем создания устройства позиционирования зонда (рис.2).

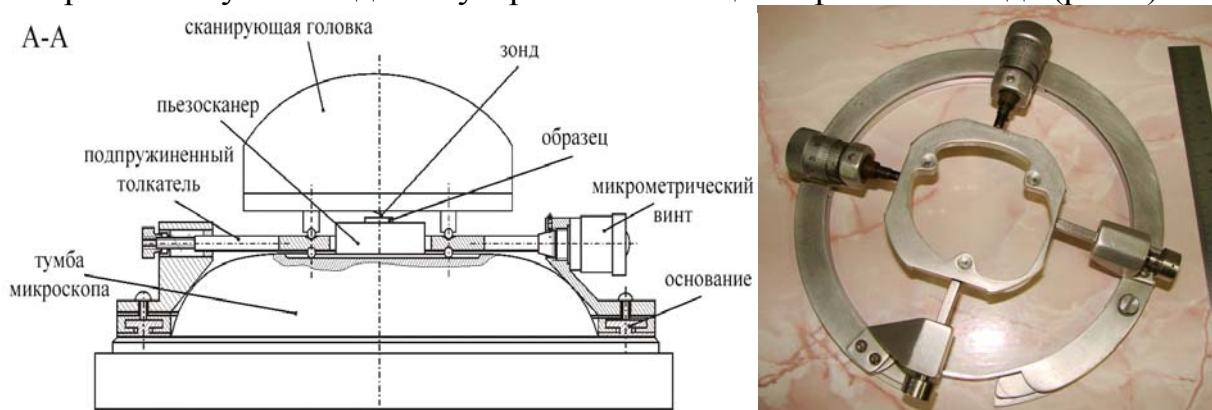


Рис.2. Схема и внешний вид устройства позиционирования зонда

Данное устройство позволяет увеличить эффективную область сканирования зондового микроскопа путем последовательного перемещения зонда по исследуемой поверхности и совмещения полученных изображений. При этом исследователь получает возможность оценить особенности строения объектов, размеры которых значительно превышают размер максимальной области сканирования для данного пьезосканера. Кроме того, это устройство позволяет выбирать участки для исследования на объектах с большим перепадом высот. Сравнительные характеристики усовершенствованного устройства позиционирования зонда и серийного устройства для прибора Solver P4-SPM-MDT приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Сравнительные технические характеристики серийного и усовершенствованного устройств позиционирования зонда

Технические характеристики	Устройство позиционирования зонда прибора Solver P4-SPM-MDT	Усовершенствованное устройство позиционирования зонда
1. Дипазон перемещения зонда, мкм	$5 \cdot 10^3 \times 5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4 \times 1 \cdot 10^4$



2.Траектория перемещения зонда	криволинейная	строго по осям координат
3.Точность позиционирования зонда, мкм	5	1,5
4.Возможность регулирования положения осей перемещения зонда относительно осей образца	отсутствует	имеется (поворот вокруг оси Z в пределах 25°).
5.Монтаж устройства на приборе	Стационарное крепление	Возможность быстрого снятия и установки

Во втором разделе главы рассказано о создании метода регулирования среды для АСМ измерений с помощью оригинальной газо-жидкостной ячейки (рис.3), позволяющей проводить АСМ исследования в различных средах в контролируемых условиях.

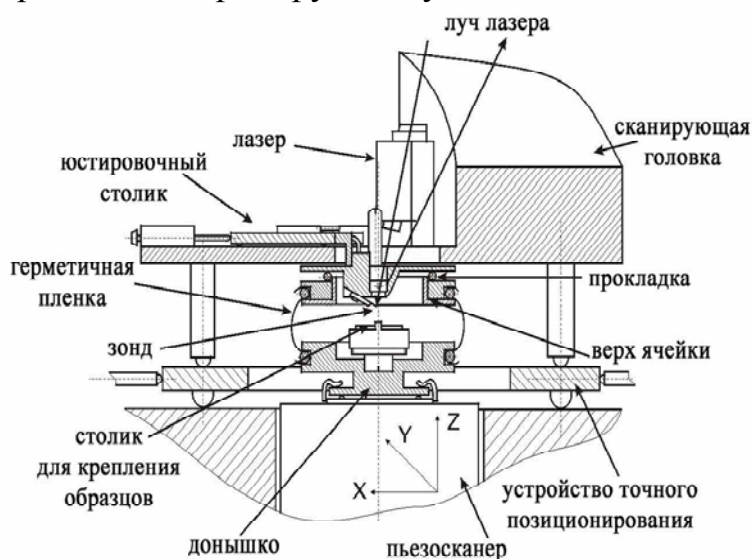


Рис.3. Конструкция и внешний вид газо-жидкостной ячейки

Таблица 4.

Сравнительные технические характеристики серийной и усовершенствованной газожидкостной ячейки

Технические характеристики	Серийная газожидкостная ячейка для прибора Solver P47	Усовершенствованная газожидкостная ячейка
1. Рабочий объем ячейки, мл	2	3
2. Максимальные размеры образца, мм	10 x 6,5 высота 0,5	25 x 25 высота до 10
3. Диапазон позиционирования зонда в ячейке, мкм	$1 \cdot 10^3 \times 1 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3 \times 5 \cdot 10^3$

4. Удаление остаточных пузырьков воздуха из ячейки	затруднено	производится автоматически
5. Монтаж устройства на приборе и крепление образца	сложный процесс	процесс упрощен

Показано, что устройство позволяет получать качественные изображения поверхности полимеров и измерять силу адгезии зонда к исследуемой поверхности в различных средах.

**В главе 3** рассказывается о создании методического обеспечения для исследования локальных физико-химических свойств поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов.

В первом разделе главы описан метод модификации поверхности зондов в низкотемпературной плазме путем их обработки в плазме различных газов для целенаправленного регулирования геометрии зонда, силы адгезии зонда к исследуемому материалу и нанесения на иглы зондов функциональных покрытий (рис.4). Одновременно с зондами обрабатывались модельные пластинки из монокристалла кремния. Метод защищен патентом.

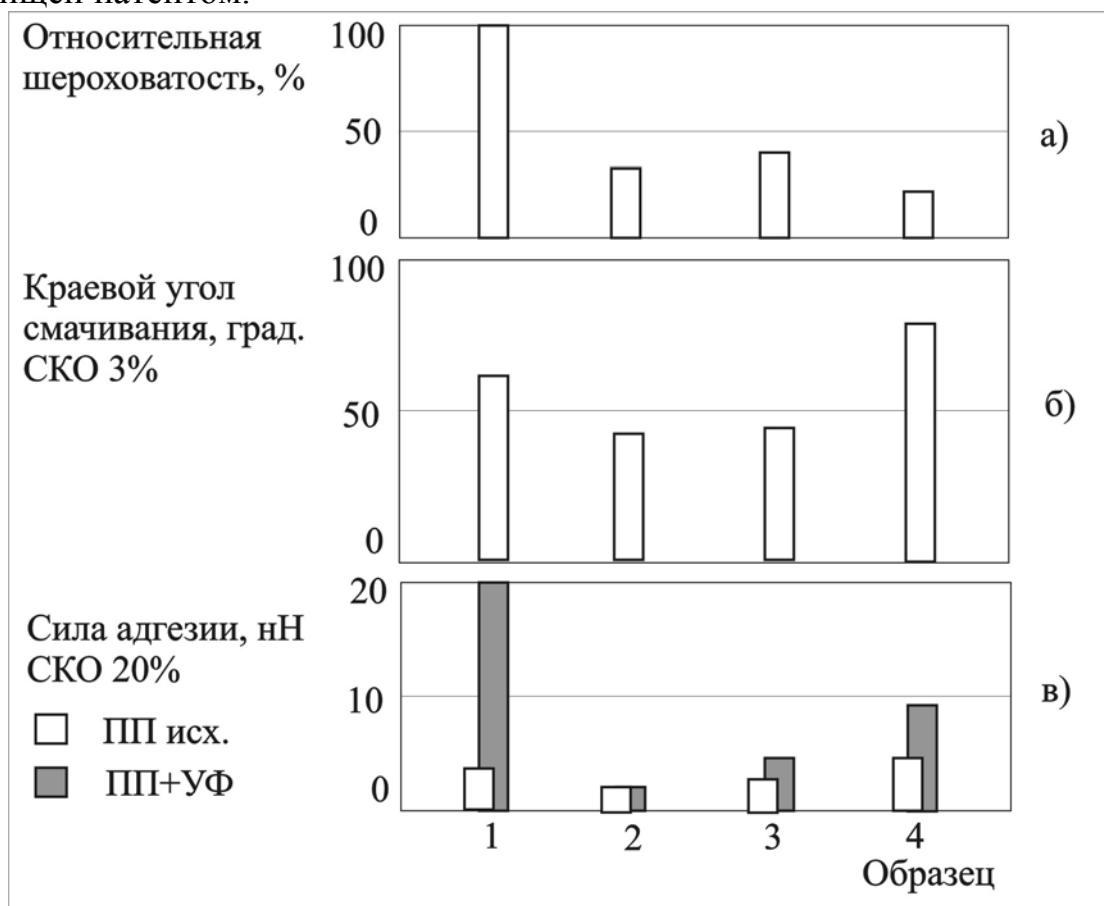


Рис.4. Свойства кремниевых пластинок и зондов – исходных (1); после обработки в плазме остаточного воздуха (2); после обработки в плазме азота (3); после нанесения органического покрытия в плазме октана (4)

а) среднеквадратичная шероховатость (данные для пластинок);

б) краевой угол смачивания ( данные для пластинок), СКО 3%;

в) сила адгезии зондов к исходному полипропилену (светлые прямоугольники) и к полипропилену после его обработки УФ излучением (темные прямоугольники), СКО 20%.

Во втором разделе главы описана методика подготовки к фиксации наночастиц при исследовании их формы и размеров методом АСМ. Методика позволяет надежно закреплять на подложке наночастицы, поверхность которых покрыта поверхностно-активными веществами, путем обработки наночастиц УФ- излучением.

В третьем разделе главы описана усовершенствованная методика измерения локальной толщины и неравнотолщинности сверхтонких полимерных пленок путем локального разрушения пленки механически или методом АСМ литографии и последующего получения АСМ изображения профиля царапины. В этом же разделе приведена усовершенствованная методика измерения локальной прочности сверхтонких слоев полимерных материалов (относительной стойкости к истиранию) с использованием АСМ. Измерения проводятся путем оценки минимальной силы прижима иглы к образцу, при которой на полимере после многократного сканирования выбранного участка остаются характерные полосы и углубления.

В четвертом разделе данной главы приведена усовершенствованная методика обработки информации, позволяющая при исследовании образцов методом АСМ на приборах фирмы NT-MDT с управляющими программами, работающими в среде MS DOS, проводить количественную оценку сил адгезии зонда к поверхности исследуемых образцов, рассчитывать погрешность измерений и на основе этих данных строить «карты» распределения по поверхности исследуемого образца областей с различным химическим строением.

В пятом разделе данной главы рассказывается о разработке метода химической силовой микроскопии с использованием селективных химических реакций (СХР) *in situ* и РФЭС (рис.5).

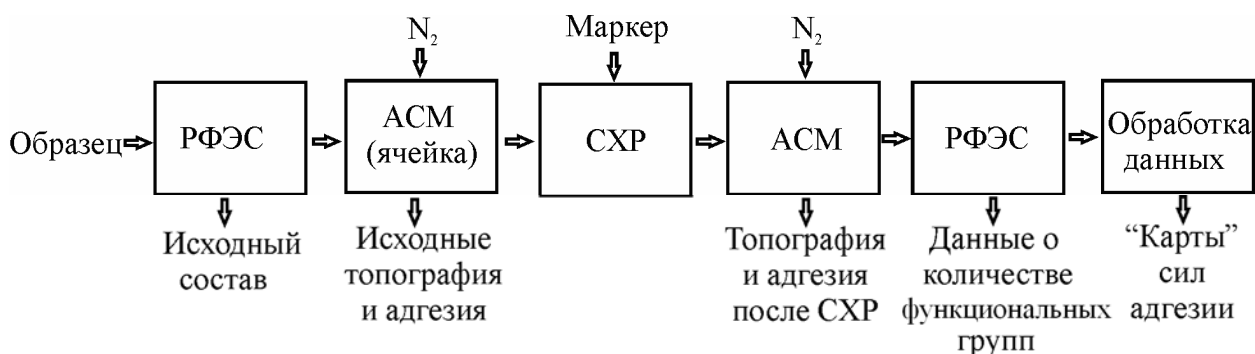


Рис. 5. Схема эксперимента по применению селективных химических реакций (СХР) в атомной силовой микроскопии (АСМ) для получения информации о локальном распределении функциональных групп по поверхности исследуемого полимера

Данный метод позволяет получать информацию о локальном химическом строении поверхности исследуемого материала с разрешением по площади до  $10 \text{ нм}^2$  путем проведения селективных химических реакций непосредственно под иглой зондового микроскопа и построения «карты» сил адгезии зонда к одному и тому же участку поверхности полимера как до, так и после ее модификации селективным реагентом.

**В главе 4** в первом разделе описан разработанный автором метод экспериментального моделирования межфазных слоев в полимерных композиционных материалах, основанный на создании на частицах наполнителя тонкого слоя полимера, проницаемого для рентгеновского излучения при использовании для исследований метода РФЭС. При исследовании этих модельных образцов получается информация о физико-химических процессах, происходящих на границах раздела фаз при различных внешних воздействиях.

Во втором и третьем разделах данной главы приведены примеры применения разработанного метода. В частности, получены данные о взаимодействиях на границе раздела фаз полиамид – фосфорсодержащий замедлитель горения на стадиях модификации и термодеструкции полимера. Установлены особенности процесса модификации полимерной матрицы при введении замедлителей горения. Обнаружены эффекты насыщения объема и обогащения поверхности модифицированных полимеров соединениями фосфора, образующимися в ходе термодеструкции. Показано влияние замедлителей горения на степень микропористости, химический состав и морфологию образующихся коксов. Предложена физико-химическая модель основных этапов процесса термодеструкции исследованной композиции.

Установлены особенности строения катализаторов фотополимеризации - металлоорганических медь и кобальт содержащих кластерных систем. Показано, что применение в составе фотоотверждаемых композиций металлоорганических кластеров способствует повышению физико-механических свойств образцов, получаемых методом стереолитографии, увеличению скорости фотополимеризации и увеличению точностных характеристик получаемых изделий. Определены оптимальные параметры процесса лазерной фотополимеризации исследуемых композиций.

**В главе 5** приведены примеры применения разработанной методологии для исследования на наноразмерном уровне локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев ряда полимерных композиционных материалов.

Разработки и исследования, представленные во 2, 3 и 4 главах диссертации, позволили получить необходимые компоненты методологии для решения поставленной в работе задачи. На базе этих компонентов был создан единый алгоритм применения стандартных и специально разработанных методов и методик для диагностики локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов (рис. 6).



Рис.6. Структурная схема алгоритма применения стандартных и специально разработанных методов и методик для диагностики локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов

Алгоритм включает в себя рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), атомно-силовую микроскопию (АСМ), химическую силовую микроскопию (ХСМ), метод селективных химических реакций (СХР), методики обработки РФЭС спектров (ОС), метод экспериментального моделирования межфазных слоев в полимерных композиционных материалах (МС), метод модификации поверхности АСМ зондов в низкотемпературной плазме (МЗ), методику измерения локальной толщины сверхтонких пленок (ТП), методику измерения локальной прочности сверхтонких слоев полимерных материалов (ПП), методику подготовки к фиксации наночастиц (ФН), методику обработки результатов измерения сил адгезии (СА), метод химической силовой микроскопии с использованием

селективных химических реакций *in situ* и РФЭС (ХС), методику увеличения эффективной области сканирования атомного силового микроскопа (ЭО), методику регулирования среды для АСМ измерений (РС).

Руководствуясь этим алгоритмом в рамках созданной автором методологии были разработаны планы экспериментов и получены данные о локальном физико-химическом строении ряда перспективных полимерных композиций.

Установлено, что введение углеродных металлсодержащих наноструктур в огнезащитные вспенивающиеся покрытия приводит к формированию пенококсов, наружная поверхность которых обогащена соединениями металлов и графитоподобными веществами, имеет высокую поверхностную энергию, низкую шероховатость и прочность. Внутренняя поверхность пенококсов обогащена соединениями фосфора, обладает высокой поверхностной энергией и развитым прочным углеродным каркасом. Полученные данные использовались для выяснения механизма повышения теплозащитных свойств исследованных пенококсов.

Исследована морфология поверхности, стойкость к истиранию, толщина покрытия, силы адгезии сверхтонкого защитного органического покрытия на основе модифицированного в низкотемпературной высокочастотной плазме слоя ингибитора м-нитробензоата гексаметиленimina, сформированного на поверхности воздушно-окисленного железа. Установлено, что под действием плазмы происходит изменение толщины как внешних, так и внутренних (адсорбционных) слоев покрытия, увеличение их прочности, повышение гидрофобности поверхности покрытия.

Определено пространственное расположение функциональных групп на поверхности ядерных мембран на основе полиэтилентерефталата. Установлено, что гидроксильные группы расположены по поверхности мембраны неравномерно. Близ краев латентных треков в области шириной порядка 100 нм наблюдается повышенная концентрация гидроксильных групп, в то время как по мере удаления от поры их концентрация снижается.

Получены данные о локальной химической структуре поверхности блоксополимера полистирол-этиленоксид ПС<sub>39</sub>ЭО<sub>61</sub> как исходного, так и после его термообработки. Описаны морфологические изменения структуры поверхности блоксополимера в результате отжига. Приведены расчетные модели структуры исследуемого полимера. Получены «карты» распределения областей с различной химической природой по поверхности исследуемого материала с разрешением по площади 16 нм<sup>2</sup>.

Получена информация о локальном химическом строении плазмополимеризованного покрытия на основе пентана. Построены «карты» распределения областей с различной химической природой по поверхности исследуемого материала с пространственным разрешением по площади 36 нм<sup>2</sup> (рис.7). Установлено, что гидроксильные группировки на исследуемой поверхности расположены, в основном вдоль анизотропных складок на поверхности пленки.

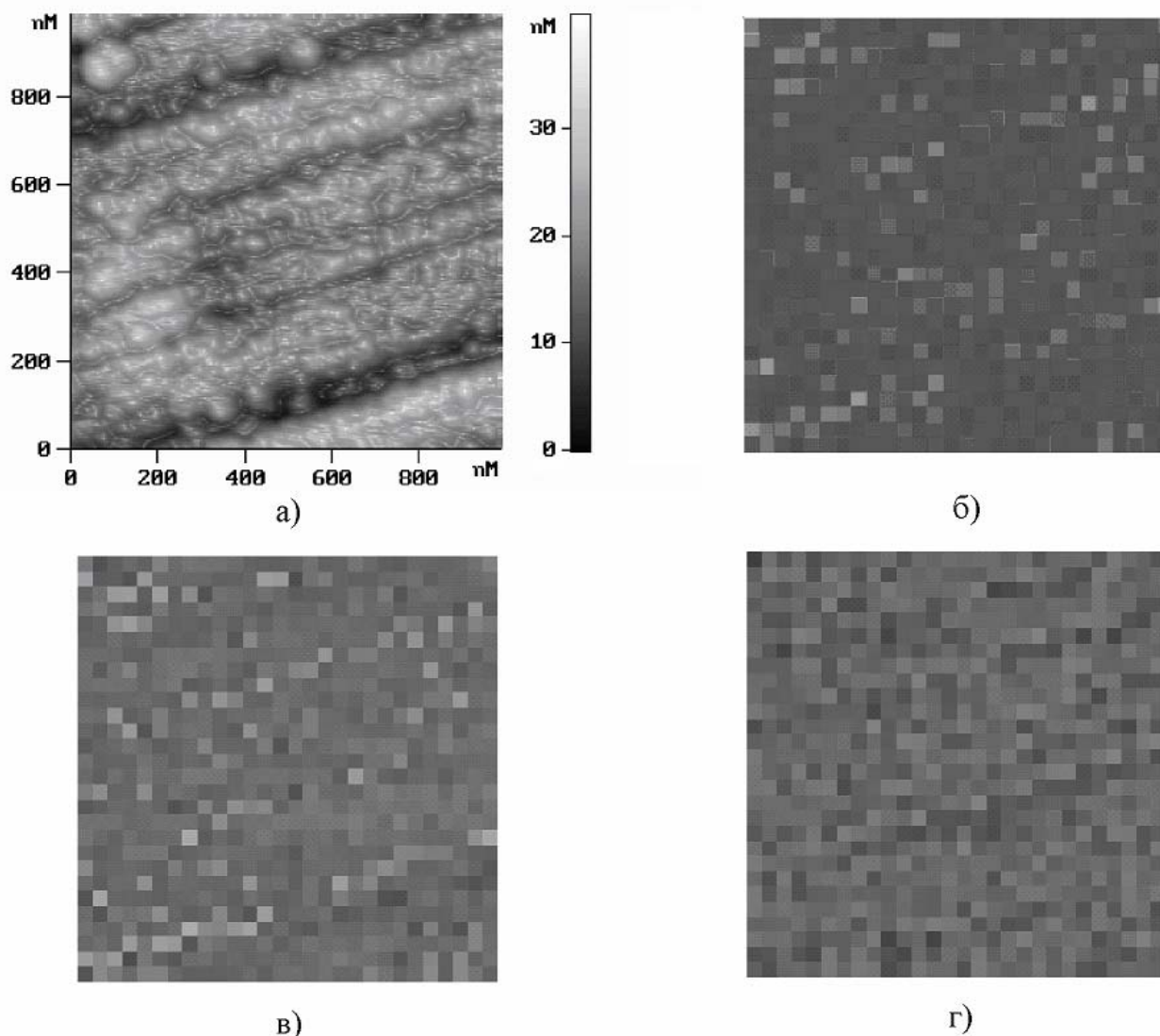


Рис.7. АСМ - изображение поверхности плазмополимеризованной пленки пентана и «карты» сил адгезии

а) режим топографии; б) разностная «карта» сил адгезии (изображение, полученное путем вычитания рис. 3г из рис. 3в), светлые области соответствуют участкам поверхности, обогащенным ОН-группировками. Значения разности сил адгезии меняются от 0 нН (темные области) до 4,2 нН (светлые области); в) «карта» сил адгезии зонда к поверхности исходного образца, сила адгезии меняется от 3,2 (темные области) до 7,4 нН (светлые области); г) «карта» сил адгезии зонда к поверхности образца после обработки ТФУА, сила адгезии меняется от 3,2 (темные области) до 7,4 нН (светлые области). Размер кадров 1000×1000 нм. Размер пиксела на «картах» 36×36 нм.

**Заключение.** В представленной диссертации решена важная научная проблема – создана методология диагностики на наноразмерном уровне локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов как система методов физического эксперимента, методик и алгоритмов их применения (рис.8), что дает возможность на основе экспериментальных исследований изучать

фундаментальные принципы формирования поверхности и межфазных слоев в полимерных композиционных материалах.



Рис.8. Структурная схема системы диагностики на наноразмерном уровне локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов

Этим диссертационная работа вносит значительный вклад в научно-технический прогресс. Большая часть полученных результатов имеет приоритетное значение. Кроме того, диссертация имеет важное народно-хозяйственное значение, поскольку разработанная автором методология



является фундаментальной основой для создания новых полимерных композиций с уникальными свойствами.

Созданные методы и методики в сочетании с новыми устройствами существенно расширили аналитические возможности методов РФЭС и АСМ при исследовании на наноразмерном уровне особенностей локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов.

Установлена взаимосвязь интегрального и локального химического строения полимерных систем с различной совместимостью компонентов и различными функциональными наполнителями с их свойствами и предложены модели формирования ряда исследованных полимерных композиций. Полученные с помощью разработанной автором методологии данные использовались при создании новых полимерных композиционных материалов с уникальными свойствами.

### **Основные результаты и выводы**

1. Создана новая методология диагностики поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов как система методов физического эксперимента, методик и алгоритмов их применения, позволяющая получать информацию о локальном физико-химическом строении исследуемых объектов на наноразмерном уровне. Методология предполагает подготовку экспериментов, проведение измерений и обработку полученных данных с использованием специально для этого разработанных методов и методик, перечисленных ниже.

2. Разработан новый метод модификации поверхности зондов в низкотемпературной плазме путем их обработки в плазме различных газов для целенаправленного регулирования геометрии зонда, силы адгезии зонда к исследуемому материалу и нанесения на иглы зондов функциональных покрытий.

3. Разработана методика увеличения эффективной области сканирования атомного силового микроскопа с помощью оригинальной приставки для зондовых микроскопов Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 - устройства позиционирования зонда.

4. Разработана методика регулирования среды для АСМ измерений с помощью оригинальной газо-жидкостной ячейки, позволяющей проводить АСМ исследования в различных средах в контролируемых условиях.

5. Разработана новая методика подготовки к фиксации наночастиц при исследовании их формы и размеров методом АСМ, применяющаяся для закрепления на подложке наночастиц, поверхность которых покрыта поверхностно-активными веществами, путем обработки наночастиц УФ-излучением.

6. Разработан новый метод экспериментального моделирования межфазных слоев в полимерных композиционных материалах, основанный на создании на частицах наполнителя тонкого слоя полимера, пронизываемого для рентгеновского излучения при использовании для исследований метода РФЭС.

7. Разработана усовершенствованная методика измерения локальной толщины и неравнотолщинности сверхтонких полимерных пленок путем локального разрушения пленки механически или методом АСМ литографии и последующего получения АСМ изображения профиля царапины.

8. Разработана усовершенствованная методика измерения локальной прочности сверхтонких слоев полимерных материалов (относительной стойкости к истиранию) с использованием АСМ путем оценки минимальной силы прижима иглы к образцу, при которой на полимере после многократного сканирования выбранного участка остаются характерные полосы и углубления.

9. Разработан новый метод химической силовой микроскопии с использованием селективных химических реакций *in situ* и РФЭС, позволяющий получать информацию о локальном химическом строении поверхности исследуемого материала с разрешением по площади до  $10 \text{ нм}^2$  путем проведения селективных химических реакций непосредственно под иглой зондового микроскопа и построения «карты» сил адгезии зонда к одному и тому же участку поверхности полимера как до, так и после ее модификации селективным реагентом.

10. Создана усовершенствованная методика обработки информации, позволяющая при исследовании образцов методом АСМ на приборах фирмы NT-MDT с управляющими программами, работающими в среде MS DOS, проводить количественную оценку сил адгезии зонда к поверхности исследуемых образцов, рассчитывать погрешность измерений и на основе этих данных строить «карты» распределения по поверхности исследуемого образца областей с различным химическим строением.

11. Создан новый алгоритм комплексного применения стандартных и разработанных и усовершенствованных автором методов и методик для диагностики физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов. Алгоритм включает в себя следующие методы физического эксперимента: рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, атомно-силовую микроскопию в сочетании с разработанными автором методом экспериментального моделирования межфазных слоев в полимерных композиционных материалах, методом модификации поверхности АСМ зондов в низкотемпературной плазме, методикой измерения локальной толщины сверхтонких пленок, методикой измерения локальной прочности сверхтонких слоев полимерных материалов, методикой подготовки к фиксации наночастиц, методикой обработки результатов измерения сил адгезии, методом химической силовой микроскопии с использованием селективных химических реакций *in situ* и РФЭС, методикой увеличения эффективной области сканирования атомного силового микроскопа, методикой регулирования среды для АСМ измерений.

12. Впервые с помощью разработанной методологии физического эксперимента исследован ряд особенностей локального физико-химического строения ряда полимерных композиционных материалов.

Получены данные о взаимодействиях на границе раздела фаз полиамид – фосфорсодержащий замедлитель горения на стадиях модификации и термодеструкции полимера. Установлены особенности модификации полимерной матрицы при введении замедлителей горения. Обнаружены эффекты насыщения объема и обогащения поверхности модифицированных полимеров соединениями фосфора, образующимися в ходе термодеструкции. Показано влияние замедлителей горения на степень микропористости, химический состав и морфологию образующихся коксов. Предложена физико-химическая модель основных этапов процесса термодеструкции исследованной композиции.

13. Установлены особенности строения катализаторов фотополимеризации - металлоорганических медь и кобальт содержащих кластерных систем. Показано, что применение в составе фотоотверждаемых композиций металлоорганических кластеров способствует повышению физико-механических свойств образцов, получаемых методом стереолитографии, увеличению скорости фотополимеризации и увеличению точностных характеристик получаемых изделий. Определены оптимальные параметры процесса лазерной фотополимеризации исследуемых композиций.

14. Установлено, что введение углеродных металлсодержащих наноструктур в огнезащитные вспенивающиеся покрытия приводит к формированию пенококсов, наружная поверхность которых обогащена соединениями металлов и графитоподобными веществами, имеет высокую поверхностную энергию, низкую шероховатость и прочность. Внутренняя поверхность пенококсов обогащена соединениями фосфора, обладает высокой поверхностной энергией и развитым прочным углеродным каркасом. Полученные данные использовались для выяснения механизма повышения теплозащитных свойств исследованных пенококсов.

15. Исследованы морфология поверхности, стойкость к истиранию, толщина покрытия, силы адгезии сверхтонкого защитного органического покрытия на основе модифицированного в низкотемпературной высокочастотной плазме слоя ингибитора м-нитробензоата гексаметиленмина, сформированного на поверхности воздушно-окисленного железа. Установлено, что под действием плазмы происходит изменение толщины как внешних, так и внутренних (адсорбционных) слоев покрытия, увеличение их прочности, повышение гидрофобности поверхности покрытия. Разработанные методические подходы были использованы при исследовании плазмополимеризованных защитных пленок на основе этилена и позволили установить особенности их физико-химической структуры, оптимизировать технологические параметры получения данных покрытий и применить их, в частности, для защиты археологических изделий.

16. Определено пространственное расположение функциональных групп на поверхности ядерных мембран на основе полиэтилентерефталата. Установлено, что гидроксильные группы расположены по поверхности мембраны неравномерно. Вблизи краев латентных треков в области шириной

порядка 100 нм наблюдается повышенная концентрация гидроксильных групп, в то время как по мере удаления от поры их концентрация снижается.

17. Получены данные о локальной химической структуре поверхности блоксополимера полистирол-этиленоксид  $\text{PS}_{39}\text{EO}_{61}$  как исходного, так и после его термообработки. Описаны морфологические изменения структуры поверхности блоксополимера в результате отжига. Приведены расчетные модели структуры исследуемого полимера. Получены «карты» распределения областей с различной химической природой по поверхности исследуемого материала с разрешением по площади  $16 \text{ нм}^2$ .

18. Получена информация о локальном химическом строении плазмополимеризованного покрытия на основе пентана. Построены «карты» распределения областей с различной химической природой по поверхности исследуемого материала с пространственным разрешением по площади  $36 \text{ нм}^2$ . Установлено, что гидроксильные группировки на исследуемой поверхности расположены, в основном вдоль анизотропных складок на поверхности пленки.

**Основное содержание диссертации отражено в следующих работах автора: Статьи в журналах, периодических изданиях, включенных в список ВАК РФ (\*)**

- 1.\* Быстров С.Г., Кодолов В.И., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Повстугар В.И. Структура композиции поликарбонат - бинарная огнезамедлительная система // Высокомолекулярные соединения. 1987. Сер.А, №6. С.1305-1312.
- 2.\* Бондарь А.Ю., Бондарь Ю.В., Кодолов В.И., Быстров С.Г. Исследование лазерной фотополимеризации. Разработка оборудования и технологии для лазерной фотополимеризации // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1997. Т. 40, вып.6, С.68-70.
- 3.\* Кодолов В.И., Быстров С.Г., Чиркова Е.И., Бондарь Ю.В., Бондарь А.Ю. Исследование процесса отверждения жидкой фотополимеризующейся композиции под воздействием ультрафиолетового лазера // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1997.Т.40, вып. 4, С. 90-93.
- 4.\* Быстров С.Г., Дорфман А.М., Ляхович А.М., Повстугар В.И. Исследование плазмополимеризованного ингибированного защитного покрытия на железе методами атомной силовой микроскопии и спектроскопии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. №11. С.40-45.
- 5.\* Ломаева С.Ф., Повстугар В.И., Быстров С.Г., Михайлова С.С. Исследование высокодисперсных нанокристаллических порошков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. №11. С. 30-33.
- 6.\* Дорфман А.М., Ляхович А.М., Повстугар В.И., Быстров С.Г. Плазменное модифицирование защитного покрытия, образованного м-нитробензоатом гексаметиленмина на железе // Защита металлов. 2000. Т. 36, №3. С.298-304.
- 7.\* Шуклин С.Г. , Кодолов В.И., Кузнецов А.П., Быстров С.Г., Макарова Л.Г., Демичева О.В., Рудакова Т.А. Исследование вспенивающихся эпоксидных

- композитов, модифицированных металлсодержащими тубуленами // Химическая физика и мезоскопия. 2001. Т.3, №1. С. 37-45.
- 8.\* Ломаева С.Ф., Повстугар В.И., Быстров С.Г., Михайлова С.С. Исследование высокодисперсных порошков железа методом атомной силовой микроскопии // Коллоидный журнал. 2001. Т.63, №3. С.1-5.
- 9\*. Жихарев А.В., Быстров С.Г., Карбань О.В. Устройство точного позиционирования зонда для сканирующих зондовых микроскопов // Приборы и техника эксперимента. 2003. №3. С.127-130.
- 10.\* Дорфман А.М., Ляхович А.М., Повстугар В.И., Быстров С.Г. Влияние режимов плазмообработки на морфологию поверхности и свойства пленок, полученных из гептана на стали // Защита металлов. 2003. Т.39, №1. С. 70-77.
- 11.\* Быков П.В., Гильмутдинов Ф.З., Быстров С.Г., Колотов А.А., Баянкин В.Я., Жихарев А.В. Влияние облучения ионами  $\text{Si}^+$  и  $\text{Ar}^+$  на механические свойства, морфологию и состав поверхности титанового сплава // Физика и химия обработки материалов. 2004. №3. С.5-10.
- 12.\* Шуклин С.Г., Дидик А.А., Быстров С.Г., Кузнецов А.А., Кодолов В.И. Регулирование структуры пенококсов путем введения в огнезащитные вспенивающиеся покрытия углеродных металлсодержащих наноструктур // Химические волокна. 2004. №3. С. 28-32.
- 13.\* Жихарев А.В., Быстров С.Г. Газожидкостная ячейка для сканирующих зондовых микроскопов // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 6. С.116-118.
- 14.\* Быстров С.Г. Применение методов ХСМ и РФЭС для исследования особенностей локальной химической структуры поверхности блоксополимера ПС39ЭО61 // Нано – и микросистемная техника. 2005. №6. С.19-21.
- 15.\* Жихарев А.В., Быстров С.Г., Ляхович А.М. Изучение локального химического строения поверхности плазмополимеризованной пленки пентана методом атомной силовой микроскопии // Вестник Удмуртского университета. Физика. 2005. №4. С.189-194.
- 16.\* Быков П.В., Быстров С.Г., Баянкин В.Я., Коршунов С.Н. Влияние плотности ионного тока на изменение механических свойств титанового сплава ОТ4 // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 11. С. 46 – 48.
- 17.\* Быстров С.Г. Использование атомной силовой микроскопии в газовых средах с регулируемым составом для исследования и модификации поверхности и межфазных слоев твердых тел // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т.10, №1. С. 37-48.
- 18.\* Быстров С.Г. Применение селективных химических реакций в атомной силовой микроскопии для получения информации о локальном физико-химическом строении поверхности полимерных материалов // Приборы и техника эксперимента. 2009. Т.2, С.153-158.
- 19.\* Быстров С.Г. Особенности процесса формирования, строение и свойства полимерного покрытия, полученного методом плазменной полимеризации на поверхности высокопористого окисленного железа // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т.12, №1. С. 83-92.

### Патенты

- 20.\* Способ консервации металлов. В.И. Повстугар, А.М. Дорфман, О.В. Замятина, С.Г. Быстров, С.С. Михайлова: пат. 2024649 Рос. Федерация. №5038657: заявл. 20.04.1982; опубл. 15.12.94. Бюл. № 23. 3 с.
- 21.\* Фотополимеризующаяся композиция. С.Г.Быстров, В.И. Кодолов, Е.И. Чиркова, Ю.В. Бондарь, А.Ю. Бондарь: пат. 127444 Рос. Федерация. №97104261: заявл. 18.03.1997; опубл. 10.03.99. Бюл. № 7. 4 с. .
- 22.\* Способ консервации металлических изделий. В.Я.Баянкин, С.Г.Быстров, К.И.Куликов: пат. 2280512 Рос. Федерация. №2004132056: заявл. 02.11.2004; опубл. 27.07.2006. Бюл. № 21. 3 с.
- 23\* Способ получения защитных покрытий на поверхности, в труднодоступных порах и дефектах металлических изделий. В.Я.Баянкин, С.Г. Быстров, К.И.Куликов: пат. 2348737 Рос. Федерация. №2007109003: заявл. 12.03.2007; опубл. 10.03.2009. Бюл. № 7. 4 с.
- 24\* Способ модификации зондов для химической силовой микроскопии. Баянкин В.Я., Быстров С.Г., Жихарев А.В.: пат. 2381512 Рос. Федерация. №2008106530: заявл. 19.02.2008; опубл. 10.02.2010. Бюл. № 4. 2 с.

### Статьи в международных и зарубежных научных изданиях

- 25.\* Kodolov V.I., Tchircova E.I., Bystrov S.G., Shabanova I.N., Popova O.V., Babushkina S.N. X-ray photoelectron spectroscopic investigation of metallorganic complexes // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1998. V.88-91. P. 977-982.
- 26.\* Vilensky A.I., Zagorski D.L, Bystrov S.G., Michailova S.S., Gainutdinov R.V., Nechaev A.N. Investigation of latent tracks in polyethyleneterephthalate and their etching // Surface Science. 2002. V.507-510. P. 911-915.
27. Быстров С.Г., Кодолов В.И., Шилов В.В. Исследование взаимодействий на границе контакта полимера и огнезамедлительной системы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Композиционные полимерные материалы. 1988. №39. С.35-38. (Украина).
28. Shuklin S.G., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Bystrjv S.G., Makarova L.G., Demicheva O.V., Rudakova T.A. Investigation of modified epoxy intumescent compositions // Journal of the Balkan Tribological Association. 2001. V.7, № 2. P.92-99.
29. Lyakhovitch A.M., Dorfman A.M, Povstugar V.I., Bystrov S.G. Surface structure and characteristics of plasma-polymerized heptane investigated by means of probe microscopy // Physic of Low-Dimensional Structures. 2001. №3/4. P.277-286.
30. Bystrov S.G., Povstugar V.I., Mikhailova S.S., Mtchedlishvilly B.V., Netchayev A.N., Zagorsky D.L. The AFM and XPS Investigation of the Surface of Polyethylene Terephthalate Irradiated by High Energy Ions // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. №3/4. P.257-262.
31. Bystrov S.G., Shakov A.A., Zhikharev A.V. Structure and characteristics of silicon probe tips for atomic force microscopy after plasma treatment // Phys. Low-Dim. Struct. 2002. №5/6. P.47-53.

32. Zhikharev A.V., Bystrov S.G., Bykov P.V., Drozdov A.Yu., Bayankin V.Yu. Morphology of surface of OT4 alloy ion implantation and fatigue strength test // Phys. Low-Dim. Struct. 2002. №5/6. P. 201-208.

33. Shuklin S.G., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Didik A.A., Bystrov S.G. Foamcoke structure regulation when introducing carbon metal-containing nanstructures into fireproof intumescent coatings // Journal of the Balkan Tribological Association. 2004. V.10, № 4. P.560-570.

**Статьи в сборниках трудов всероссийских и международных научных конференций**

34. Шилов В.В., Тюрин С.А., Быстров С.Г., Близнюк В.Н. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности полимерных смесей // Новые возможности дифракционных, рентгеноспектральных и электронно-микроскопических методов исследования в решении научно-технических проблем в области физико-химии твердого тела и поверхности: труды всесоюз. конф. М.: НИИТЭХИМ, 1987. С.35.

35. Kodolov V.I., Bystrov S.G. Investigation of copper complexes influence on acrylate composition photopolymerization // Coordinat. Chemistry: Poster Abstr. 31st Int. Conf. Vancouver: Vancouver Univer., 1996. P.337.

36. Повстугар В.И., Быстров С.Г., Михайлова С.С. Изучение локального химического строения поверхности с помощью зондовых методов // Материалы Всероссийского совещания "Зондовая микроскопия-99". Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 1999. С.305-309.

37. Повстугар В.И., Ломаева С.Ф., Быстров С.Г., Михайлова С.С. Способы фиксации высокодисперсных частиц для АСМ – исследований // Материалы всероссийского совещания «Зондовая микроскопия–2000». Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2000. С.337-341.

38. Жихарев А.В., Быстров С.Г., Карбань О.В. Устройство точного позиционирования зонда по двум координатам относительно исследуемого объекта для сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) // Труды 5-й Российской университетско-академической научно-практической конференции. Ижевск: УдГУ, 2001. С.58-59.

39. Bystrov S.G., Shakov A.A., Zhikharev A.V. Probe modifications and development of model samples for use in chemical force microscopy // Proceedings "Scanning probe microscopy-2002". Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2002. P.163-165.

40. Zhikharev A.V., Bystrov S.G. Auxiliaries for scanning probe microscopes // Proceedings "Scanning probe microscopy-2003". Nizhny Novgorod: Institute for Physics of Microstructures RAS, P.240-242.

41. Bystrov S.G., Shakov A.A. Peculiarities of local chemical surface structure of block copolymer PS39PEO61 studied by means of AFM and XPS // Proceedings "Scanning probe microscopy-2004". Nizhny Novgorod : Institute for Physics of Microstructures RAS, 2004. P. 145-147.

42. Быстров С.Г., Жихарев А.В. Исследование локальной химической структуры плазмополимеризованных покрытий методом химической силовой микроскопии // Материалы международного симпозиума

«Нанозифика и нанозлектроника». Нижний Новгород : ИФМ РАН, 2005. Т.2, С.468.

43. Баянкин В.Я., Быстров С.Г., Куликов К.И. Новый метод сохранения металлических памятников истории и культуры // Археология и компьютерная технология: представление и анализ археологических материалов. Материалы всероссийской научной конференции, сборник статей. Ижевск : УИИЯЛ УрО РАН, 2005. С.189-190.

44. Быков П.В., Быстров С.Г., Баянкин В.Я. Особенности морфологии псевдо- $\alpha$ -титановых сплавов после ионного облучения // Материалы XV российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черногловка : ИФХ РАН, 2007. С.98.

45. Быстров С.Г., Баянкин В.Я., Жихарев А.В., Куликов К.И. Вакуумно-плазменный метод консервации для длительного хранения металлических памятников истории и культуры // Труды II (XVIII) Всероссийского археологического съезда. М. : ИА РАН, 2008. Т.3, С.100-102.

46. Быстров С.Г. Методология диагностики на наноразмерном уровне локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов // Тезисы докладов Второй Всероссийской конференции с международным Интернет – участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии». Ижевск: ИжГТУ, 2009. С.22.

47. Быстров С.Г. Новые методологические подходы при исследовании локального физико-химического строения сверхтонких слоев полимерных материалов // Тезисы докладов Первой Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». Новосибирск : Институт катализа РАН, 2009. С.98.

### **Цитируемая литература**

1. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М. : Химия, 1988.192 с.
2. Celotta R., Lucatorto T. Experimental methods in the physical sciences // Academic Press. V.38, 2001. P.89.
3. СЗМ комплекс Рамановской спектроскопии ИНТЕГРА Спектра. URL: <http://www.ntmdt.ru/device/ntegra-spectra> (дата обращения 23.03.2010).
4. Электронный спектрометр ЭС2401. Техническое описание и инструкция по эксплуатации 1ГЗ.394.500.ТО. Черногловка : НТО ЭЗНП АН СССР, 1979. 150 С.
5. Захватава М.В., Гильмутдинов Ф.З., Сурнин Д.В. Учет фоновой составляющей в рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии// ФММ, 2007. Т. 104., № 2. С. 166-171.
6. Дополнительные общие требования для сканеров. ТУ 4254-003-58699387-2004.